



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1544847 A1

(51) 5 С 25 Д 15/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГЧНТ СССР

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

ВСЕСОВЕТСКАЯ  
ПАТЕНТАЖ-ИЗОБРЕТЕНИЯ  
БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ

(21) 4383954/31-02  
(22) 08.12.87  
(46) 23.02.90. Бюл. № 7  
(71) Институт химии и химической  
технологии АН ЛитССР  
(72) Д.-Б.К.Раманаускене, В.В.Медялене,  
Г.-К.К.Кунятис и О.С.Эйхер-Лорка  
(53) 621.357.7:669.248 (088.8)  
(56) Авторское свидетельство СССР  
№ 478873, кл. С 25 Д 3/18, 1972.  
Патент ФРГ № 3313871,  
кл. С 25 Д 15/00, 1984.  
(54) КОМПЛЕКСНАЯ ДОБАВКА В КИСЛЫЕ  
ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИ-  
ОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И  
СПЛАВА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ  
(57) Изобретение относится к гальва-  
ностегии, в частности, к получению  
композиционных покрытий на основе нике-  
ля и его сплавов с кобальтом, и мо-

жет быть использовано в различных  
областях техники, где требуется на-  
несение износостойких покрытий. Цель  
изобретения - повышение твердости пок-  
рытий. Процесс нанесения покрытий ве-  
дут в электролитах никелирования, со-  
держащих в качестве органической до-  
бавки, г/л: метилцеллюлоза 0,15-2,0  
и бетаин 2-(4-пиридинил)-этансульфокис-  
лоты общей формулы  $C_2H_4SO_3-C_5H_4N-$   
 $-C_2H_3R^1R^2$ , где R<sup>1</sup>-H или -OH; R<sup>2</sup>-OH, -  
-CH<sub>2</sub>OH, -COOH, -CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl. Вве-  
дение указанной добавки в электролит  
повышает седиментационную устойчи-  
вость микропорошка в растворе, повы-  
шает количество дисперсной фазы в по-  
крытии и соответственно твердость.  
Кроме того, она способствует сохране-  
нию качества толстослойных покрытий.  
1 табл.

Изобретение относится к гальвано-  
стегии, в частности к нанесению ком-  
позиционных электрохимических покры-  
тий, и может найти применение в авто-  
мобильной, инструментальной, машино-  
строительной и других отраслях про-  
мышленности, где необходимы твердые  
и износостойкие защитно-декоративные  
покрытия.

Цель изобретения - повышение твер-  
дости композиционных покрытий.

Покрытие получают в электролитах,  
содержащих комплексную добавку в виде  
метилцеллюлозы и бетаин 2-(4-пиридинил)-  
этансульфокислоты. Процесс получения  
КЭП проводят при плотности тока 5-  
8 А/дм<sup>2</sup> и температуре 45-50°C.

Совместное использование бетаин 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты и метил-  
целлюлозы способствует получению хоро-  
шего качества толстослойных КЭП с вы-  
сокими микротвердостью (700-850 кгс/мм<sup>2</sup>)  
и содержанием неметаллических микро-  
порошков (6-20 об.-%), включая предель-  
ные концентрации вводимых добавок.  
Добавка оказывает двойной эффект: не  
только повышает твердость КЭП, сти-  
мулирует соосаждение порошков с метал-  
лом, но и способствует получению ка-  
чественных толстослойных покрытий.  
Она модифицирует поверхностные свой-  
ства порошка и влияет на зернистость  
структурь металла, поэтому получаются  
тврдые покрытия с высоким содер-

SU (11) 1544847 A1

жанием порошка. Добавка также повышает седиментационную устойчивость порошка в электролите.

Пример 1. 20,92 г 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты и 4 г гидроксида натрия растворяют в 100 мл воды, прибавляют 8,04 г этиленхлоргидрина и кипятят с обратным холодильником в течение 16 ч. Затем раствор выпаривают в вакууме, сухой остаток растворяют в 100 мл холодной концентрированной HCl. Нерастворившийся хлорид натрия отфильтровывают через стеклянный фильтр, фильтрат упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из смеси этанола с водой (3:1). Получают 18,77 г продукта, выход 81,2%, т.пл. ~218°C (разл.).

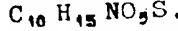
Вычислено, %: C 46,74; H 5,66; S 13,86.



Найдено, %: C 46,89, 46,76; H 5,66; 5,83; S 13,89; 13,66.

Пример 2. Аналогично из 10,46 г 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты, 2 г гидроксида натрия в 50 мл воды и 5,52 г  $\alpha$ -монохлоргидрина глицерина получают 12,13 г продукта, выход 92,9%, перекристаллизовывают из смеси этанола с водой (2:1); т.пл. ~239°C (разл.).

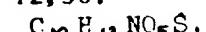
Вычислено, %: C 45,96; H 5,78; S 12,27.



Найдено, мас. %: C 45,63; 45,60; H 5,88; 5,71; S 13,02; 11,69.

Пример 3. К раствору 9,36 г 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты в 50 мл воды прибавляют 3,6 г акриловой кислоты и 0,1 мл триэтиламина. Полученную реакционную смесь кипятят в течение 16 ч, затем выпаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из этилового спирта. Получают 9,9 г продукта, выход 76,4%, т.пл. ~254°C (разл.).

Вычислено, %: C 46,32; H 5,05; S 12,36.

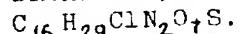


Найдено, %: C 46,03; 46,37; H 5,12; 5,03; S 12,03; 12,45.

Пример 4. 10,46 г натриевой соли 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты растворяют в 50 мл воды, прибавляют несколько капель спиртового раствора фенолфталеина и 4,63 г эпихлоргидрина. Интенсивно перемешивают при комнатной температуре и при появлении красно-

фиолетовой окраски постепенно прибавляют разбавленную (~2N) соляную кислоту. Прибавление кислоты ведут с такой скоростью, чтобы реакционная смесь не приобретала интенсивной окраски. Когда реакция замедляется, температуру поднимают до 40–50°C. После окончания реакции прибавляют 7,46 г триэтаноламина и кипятят с обратным холодильником в течение 16 ч. Затем воду упаривают досуха с роторным испарителем и остаток экстрагируют кипящим этиловым спиртом (3×200 мл). Образовавшиеся при охлаждении кристаллы отфильтровывают и сушат в вакуумэксикаторе. Получают 15,75 г, выход 73,4%, перекристаллизовывают из этилового спирта.

Вычислено, %: N 6,53.



Найдено, %: N 6,92; 7,10.

Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК- и УФ-спектров. Метилцеллюлоза выпускается промышленностью. Добавку в электролит вводят следующим образом.

Вначале готовят сернокислый или сульфаминовокислый электролит никелирования или электролит для осаждения сплава Ni-CO известного состава (примеры приведены в таблице). Проводят его очистку активированным углем и селективную очистку. В отдельной емкости взвешивают требуемое количество микропорошка, который смешивают с небольшим количеством очищенного электролита. В полученную кашеобразную массу вводят необходимое количество раствора метилцеллюлозы и бетамина 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты, хорошо перемешивают и после 20-минутного перерыва данную смесь переносят в ванну, содержащую нужное количество электролита. Перемешивание электролита – сuspension, осуществляют сжатым воздухом.

Используют промышленные микропорошки: карбид кремния зеленый (К3) дисперсностью М5 (основная фракция 3–5 мкм), электрокорунд белый ЭБ М3 (основная фракция 1–3 мкм), электрокорунд М10, нитрид бора  $\beta$  (эльбор) М3. Размер частиц применяемого микропорошка не должен превышать 20 мкм, его концентрация в электролите может быть 50–300 г/л.

Конкретные примеры, иллюстрирующие использование добавки, приведены в таблице.

Как видно из таблицы, добавка имеет возможность получить КЭП с разными неметаллическими микропорошками: карбидами, оксидами, нитридами и бором. Добавка может быть использована для получения самосмазывающихся композиционных покрытий. Например, с микропорошком графита получаются качественные покрытия, содержащие 12 об.% включений.

Анализ приведенных примеров показывает, что концентрацию бетамина 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты можно увеличить до 1,5 г/л (пример 12) без ущерба на качество получаемого КЭП. Полученные покрытия имеют высокий процент включений и высокую микротвердость (соответственно 20,8 об.% и 890 кгс/мм<sup>2</sup>). Однако повышение концентрации добавки свыше указанного предела может привести к растрескиванию КЭП. Предельная концентрация метилцеллюлозы ограничивается тем, что высокие ее количества отрицательно влияют на соосаждение порошка (пример 11), хотя при этом образуется самая стабильная суспензия.

При введении бетамина 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты меньше 0,25 г/л

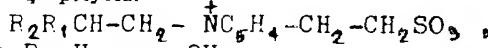
получаются КЭП, микротвердость которых невысокая. Таким образом, для получения твердых КЭП концентрацию добавки необходимо поддерживать в интервале 0,3-1,2 г/л. Широкий интервал рабочих концентраций добавки - важное свойство электролита при получении толстых слоев.

#### Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

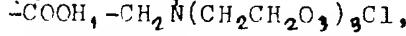
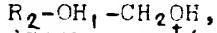
Комплексная добавка в кислые электролиты для получения композиционных покрытий на основе никеля и сплава

никель-кобальт, содержащая азотсодержащее гетероциклическое соединение, отличающееся тем, что, с целью повышения твердости покрытий, она дополнительно содержит метилцеллюлозу,

а в качестве азотсодержащего гетероциклического соединения бетаин 2-(4-пиридинил)-этансульфокислоты общей формулы



где  $R_1$  -  $H$  или  $-OH$ ;



при следующем соотношении компонентов, г/л:

Метилцеллюлоза 0,15-2,0

Бетаин 2-(4-пиридинил)-этансульфокислота 0,3-1,5

Состав электролита, г/л, режим осаждения и свойства КЭП	Пример												
	1 (Базовый)	2 (Известный)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Сернокислый никель (гидрат)	300	300	300	300	240	240	300	300	240	400	300	320	320
Сульфаниловокислый никель	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Хлористый никель (гидрат)	45	45	45	45	45	45	40	40	40	25	45	45	40
Сернокислый кобальт (гидрат)	-	-	-	-	-	-	-	-25	-	-	-	-	-
Борная кислота	30	30	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40
Карбид кремния К3 М5	100	100	100	150	-	-	-	-	100	-	200	300	150
Электрокорунд ЗБ М10	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
Электрокорунд ЗБ М3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
Нитрид бора 4(14 мкм)	-	-	-	-	75	-	-	-	-	-	-	-	-
Эльбор М3	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
Аморфный бор	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
Метиловый фиолетовый	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бетаин 2-(4-пиридинил)-этансульфокислота	-	-	0,4	0,8	0,6	0,5	0,5	0,3	0,6	1,0	0,7	1,5	0,6
Метилцеллюлоза	-	-	0,3	0,4	1,2	0,5	0,15	0,4	0,8	0,6	2,5	0,5	2,0
Плотность катодного тока, А/дм <sup>2</sup>	5	5	5	6	7	4	5	7	8	7	5	5	5
pH электролита	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3,6	3,6	4
Температура электролита, °С	45	45	45	45	45	50	50	50	45	50	45	45	45
Толщина покрытия, мкм	50	50	50	150	50	50	250	50	50	50	50	100	50
Содержание включений микропорошка, об.%	1,5	13,2	15,0	12,7	6,3	10,5	13,7	16,0	13,0	13,5	2,8	20,8	6,5

## Продолжение таблицы

Состав электролита, г/л, режим осаждения и свойства КПИ	Пример												
	1 (Базо- вый)	2 (Инве- стивый)	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Микротвердость кгс/мм <sup>2</sup>	280	630	570	725	580	800	780	490	700	690	680	890	690
Устойчивость суспензии (время седиментации 3 см), мин	16	9	21	41	13	31	19	16	30	125	350	127	250
Внутренние напряжения, кгс/см <sup>2</sup>	790	1420	1160	1040	1125	1200	1050	660	1150	450	980	1520	1400
Пластичность, %	4,2	>1	4,2	7,7	7,7	12	4,2	2,4	4,2	4,2	7,7	2,4	2,5

При н е ч а и е: Выход по току во всех случаях составляет 94-98%; скорость осаждения при 5 А/дм<sup>2</sup> порядка 1 мкм/мин; рассеивающая способность по методу Хернфельда-Вильма 24-26%; покрытия могут приноситься толщиной 1000 мкм и более.

Составитель В.Игнатьев

Техред Л.Олийнык

Корректор А.Обручар

Редактор Н.Яцола

Тираж 544

Подписанное

Заказ 473  
ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г.Ужгород, ул. Гагарина, 101